第27卷 第2期 2015年3月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.2 Mar. 2015

专题介绍

智能防腐涂层的研究进展

朱力华 张大全 高立新

上海电力学院 环境与化学工程学院 上海 200090

摘要：从智能防腐涂层体系的设计、检测以及应用等方面综述了智能防腐涂层的国内外最新研究进展，并概述了智能防腐涂层存在的问题以及今后的发展趋势。

关键词：智能 防腐涂层 自诊断 自修复

中图分类号：TG174 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6495(2015)02-0203-04

1 前言

近年来，人们越来越关注金属腐蚀所造成的经济损失、人身安全以及生态问题。在我国，金属材料的腐蚀所造成的经济损失约占国民生产总值的4%~5%[1]；在欧美等工业发达国家，因腐蚀生锈造成损失的钢铁大约占年产量的20%[2]。涂层是防止金属腐蚀的有效方法之一。防腐涂层具有施工方便、防腐效果良好的优点而被广泛应用。但是，涂层在使用过程中会出现涂层缺陷的问题，从而影响涂层的使用寿命，而且还可以使缺陷处的金属出现腐蚀加速的现象[3]。近年来，智能防腐涂层的开发成为金属制品防腐蚀的研究热点之一。

智能防腐涂层能够对环境变化快速作出响应，比如：pH值、光等环境变化，有选择性地作出最佳反应，阻止金属进一步腐蚀的涂层系统。智能防腐涂层的研究开发涉及多方面的学科，具有智能的功能，一旦涂层发生涂层缺陷时，在不借助外力的条件下可以进一步阻止金属制品的腐蚀；能够对环境的变化快速做出响应；能够稳定地存在于自身周围环境中；厚度一般在几个纳米到几个毫米之间。

最新研究表明，全球智能涂料的销售份额不断增高，其中智能防腐涂料占有的比例增高较快[4]。同时，由于航海、航空等特殊防腐领域，对防腐涂层要求苛刻。因此，智能防腐涂层的研究具有重要经济价值和现实意义。

2 智能防腐涂层的防腐机理

智能防腐涂料主要包括防腐层、直观显示层和自修复层，从而实现智能防腐涂料的自修复、自诊断功能[5]。智能防腐涂料的自诊断机理是将荧光填料、变色填料、色素添加到涂料中，当涂层缺陷处的金属发生腐蚀时，会发生金属被氧化成金属离子以及局部的pH值变化，这些填料会与金属离子结合发出荧光或者受pH值变化的影响使填料的结构发生变化而发出荧光 (在紫外灯的照射下)，或者在pH值变化下填料变色[6]。智能防腐涂料的自修复机理主要包括将自修复试剂包覆到微胶囊中，然后再分散到涂层中，在涂层发生破裂时，修复试剂释放出来修补涂层缺陷，或者将缓蚀剂加入到微胶囊中或者直接添加到涂料中，在涂层缺陷处金属发生腐蚀时，缓蚀剂在腐蚀处发生反应，形成保护膜，从而阻止金属进一步发生腐蚀。智能防腐涂料的自修复自诊断功能[7]就是将具有颜色指示和缓蚀性能的填料加入到涂层中，在涂层缺陷处发生腐蚀时，能够指示涂层缺陷并进一步阻止金属腐蚀。

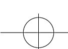
3 智能防腐涂层体系研究现状

3.1 活性组分与普通涂料直接混合

在普通防腐涂料中直接添加活性物质，当涂层发生缺陷时，致使金属基体外露发生腐蚀，涂层中的活性物质迅速向金属腐蚀处移动，指示或者修复涂层缺陷，从而阻止金属基体进一步腐蚀。这是制备智能防腐涂料的最简便方法。然而，这种方法存在的不足之处是：将活性物质和涂料直接混合，不仅涂料中的某些成分会对活性物质的性能有一定的影响，而且活性物质也会影响涂层的稳定性。目前在这方面的研究主要大多集中在活性物质与普通涂料的匹配性研究。

3.1.1 自诊断体系　由于环氧树脂具有好的化学稳定性、力学强度以及好的成膜性，Augustyniak等[8]成功地把一种罗丹明B衍生物FD1放入环氧树脂涂料中作为铝早期腐蚀的探测器，结果表明不

定稿日期：2014-06-12
作者简介：朱力华，男，1989年生，硕士生
通讯作者：张大全，E-mail：zhangdaquan@shiep.edu.cn，研究方向为金属腐蚀与电力环境保护
DOI：10.11903/1002.6495.2014.188



具有荧光的FD1在酸性条件下水解成罗丹明B酰肼 (RBH)，然后RBH与氢质子结合形成开环结构，发出荧光，同时表明FD1不与固化剂及涂料中的其他组分反应。他们也利用FD1与Fe^{3+}的螯合而产生的荧光增强效应，把FD1放入环氧树脂涂料中作为钢铁早期腐蚀的探测器[9]。目前，他们开始研究利用罗丹明B酰肼 (RBH) 与网状聚合物通过共价键结合而又不会影响它对pH值的敏感度的潜在优势，把罗丹明B酰肼 (RBH) 作为一种早期腐蚀的探测器。但是他们没有研究FD1与Fe^{3+}通过螯合作用在金属表面形成一层保护膜的防腐性能。

3.1.2 自修复体系　将缓蚀剂与环氧涂料混合可以制备具有自修复的智能防腐涂层。Kalendova等[10]通过化学氧化法合成聚苯胺，研究了聚苯胺 (PANI) 与其他抗腐蚀颜料在环氧涂层的抗腐蚀性能，发现在含有SO_2和盐雾的环境中，$PANI_{PVC=10\%}$+$Zn_3(PO_4)_2\cdot 2H_2O$ (PVC/CPVC=0.45) 的涂层体系具有良好的抗盐雾能力，$PANI_{PVC=5\%}$+Zn-dust(PVC/CPVC=0.65) 的涂层体系也表现出好的抗SO_2性能。Arefinia等[11]通过反相乳液法合成掺杂十二烷基苯磺酸的球型纳米聚苯胺，对n-PANI(DBSA)/EPE涂层与金属的接触面进行XPS分析，结果表明接触面除了有稳定的氧化层出现外，还有十二烷基苯磺酸离子，进一步证明该涂层体系在金属发生腐蚀时释放掺杂离子，进而形成第二层保护膜阻止金属进一步腐蚀。

3.2 微胶囊技术

微胶囊技术是近几十年发展起来的一门新技术，它是采用成膜物质将芯材包覆形成微小颗粒，然后再均匀地分布到涂层中。微胶囊技术在智能防腐涂层中的应用主要是通过微胶囊包覆活性物质，再将微胶囊均匀地分散在涂层中，当涂层发生缺陷时，微胶囊释放活性物质，从而使涂层缺陷得到修复。

用微胶囊包覆活性物质，可以避免活性物质与涂膜直接接触；制备微胶囊的方法多而简单，可以实现批量生产。由于微胶囊具有优异的特性，已在医药、染料及食品等众多领域具有广泛的应用[12,13]。

但是，微胶囊在智能防腐涂层中应用的条件是非常严格的。首先要求囊壁必须稳定，不能被涂料中的某种组分溶解；其次必须能够均匀地分布在涂料中，否则不仅会影响涂层的粘着力，而且影响涂层的性能；同时微胶囊的大小不能对涂层的厚度有太大影响。

微胶囊缓释性能、强度以及包埋率等性能还没统一的检测标准。微胶囊应用于智能防腐涂层中，首先应该具有好的包埋率，在金属发生腐蚀时能够迅速回应，并具有良好的缓释性能。微胶囊技术是目前研究智能防腐涂层的最常用和最有效方法之一，主要包括反应型体系和抑制型体系。

3.2.1 反应型修复剂体系　反应型修复剂体系的智能防腐涂层是在涂层破裂时，微胶囊随之破裂，成膜物流出，并与涂层中填埋的催化剂相遇发生固化，从而在缺陷处形成新的屏蔽膜层(图1)。

White等[14]首先通过原位聚合法制备了脲醛树脂包覆环戊二烯二聚体 (DCPD) 的微胶囊，再将微胶囊与Grubbs催化剂一起分散在环氧树脂基体中，当材料产生裂纹时，引发微胶囊破裂，然后包覆在微胶囊中的DCPD渗入裂纹处，与此处Grubbs催化剂相遇，发生聚合反应，实现环氧树脂裂纹的自动修复，进而隔绝水等腐蚀介质。鄢瑛等[15]、朱孟花等[16]也通过原位聚合法制备了脲醛树脂包覆双环戊二烯的微胶囊。这种微胶囊虽然合成方法简单，自修复效果良好以及合成机理研究透彻，但是脲甲醛包覆的环戊二烯二聚体的凝固点较高，因此，在室温或者更低温度下的应用受到限制。

Yuan等[17]以原位乳液聚合方法制备了聚脲甲醛分别包覆环氧树脂和固化剂的微胶囊。童晓梅等[18]通过原位聚合法制备了聚脲甲醛包覆环氧树脂微胶囊。虽然环氧树脂和固化剂在室温下能够迅速固化，但是在包覆环氧树脂的微胶囊发生破裂时，环氧树脂在室温下的流动性比较差，在40 ℃以上才表现出良好的流动性。

Cho等[19]采用原位乳液聚合法制备了聚氨酯 (PU) 包覆溶解在氯苯的有机锡催化剂 (DMDNT) 的微胶囊，将其植入环氧乙烯基酯基体中，然后将修复剂端羟基聚二甲基硅氧烷 (HOPDMS) 以及聚二乙氧基硅氧烷 (PDES) 分散在基体材料中。由于室温下有机锡催化剂的活性较低，同时分散在基体中的修复剂容易与基体反应，因此，该体系的自修复效率不太理想。

3.2.2 抑制型缓蚀剂体系　抑制型缓蚀剂体系智能防腐涂层是在涂层发生缺陷时，填埋在涂层中的微胶囊能够响应金属腐蚀所产生的环境变化，释

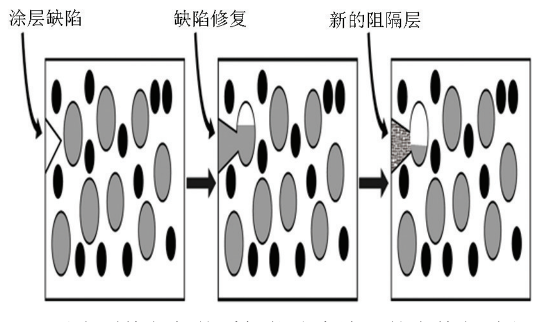
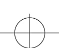


图1 反应型修复剂体系智能防腐涂层的自修复过程



放缓蚀剂，从而在金属表面形成一层致密的保护膜。

Sun等[20]采用水热法合成了氧化锌中空微米球(ZHM)，以浸渍法将苯并三氮唑(BTA)负载到氧化锌中空微米球中，得到负载苯并三氮唑的氧化锌中空微米球(ZHM-BTA)，然后将ZHM-BTA分散在环氧树脂涂料中，实验表明：ZHM-BTA的环氧涂层可以阻止涂层缺陷引起的腐蚀，即ZHM-BTA环氧涂层对涂层缺陷具有一定的愈合作用。武婷婷等[21]采用一步水热法合成纳米α-Mn_2O_3中空微米球(NHMMs)，并将苯并三氮唑负载到α-Mn_2O_3中空微米球中(NHMMs-BTA)，然后分散在环氧树脂中(Epoxy-NHMMs-BTA)。研究表明Cu-Epoxy-NHMMs-BTA的防腐机理可能是α-Mn_2O_3作为催化剂，加速了BTA与Cu的反应，在铜基体表面形成保护膜，进而阻止腐蚀的进一步发生，同时BTA与Cu的反应速率加快也可以增加涂层缺陷处的修复频率，这种良好的防腐性能也被归因于α-Mn_2O_3的氧还原催化活性和肖特基接触。上述两种微胶囊体系的合成方法非常简单，但是从环保方面来考虑，BTA具有一定的毒性。

Chen等[22]利用电喷射沉积方法成功地在压铸镁合金材料上制备了负载苯并三氮唑(BTA)的聚乳酸聚乙醇酸(PLGA)多空粒子，随后再喷射一层环氧树脂。该微胶囊的囊壁具有良好的溶解性，即具有良好的释放率，能够迅速在金属基体表面形成一层保护膜。与传统的制备方法相比，这个涂层系统最大的优点就是采用两步法制备了智能防腐涂层。

Vimalanandan等[23]采用反相乳液法合成包覆3-硝基水杨酸的聚苯胺胶囊，再在胶囊表面覆盖一层纳米金粒子。该微胶囊体系具有良好的释放能力，改善了聚苯胺与金属基体的粘合力，但是该体系的成本较高，不易产业化。

3.3 有机涂层改性技术

利用功能性聚合物作为智能防腐涂料的材料也是现阶段的研究热点，尤其是具有导电功能的聚苯胺，它是当今最有代表性的功能性材料。聚苯胺在结构上具有原料容易得到、合成手段多而简单、较高的电导率、可逆的氧化还原特性、独特的掺杂机理以及特殊防腐机制，使得聚苯胺在智能防腐涂料方面的应用具有美好的前景[24,25]。但是，聚苯胺材料的主要缺点是：难溶以及成膜性差，与金属的粘着力不理想。目前主要是利用对聚苯胺进行掺杂改性以及与其他成膜性好的材料结合制备复合涂膜。

Kendig等[26]研究了用阴离子缓蚀剂作为聚苯胺的掺杂剂，通过比较有机阴离子缓蚀剂A，B、三价铈以及六价铬的缓释性能，并提出一种掺杂聚苯胺的防腐机理：借助金属腐蚀引起的阴阳两极电势差促使涂层释放掺杂抑制剂，从而在金属表面形成氧化膜，抑制金属的进一步腐蚀，其防腐机理示意图如图2所示。

刘洋等[27]制备了均匀致密的聚苯胺/ZnO复合膜，通过测试开路电位、极化曲线以及电化学阻抗谱分析聚苯胺/ZnO复合膜的在3.5%NaCl溶液中的防腐蚀性能，结果表明该体系具有良好的耐蚀性，且与金属基体具有较高的粘合力。

3.4 聚电解质体系

聚电解质是利用不同的聚电解质与活性物质进行复合，通过链相互作用而形成网络结构，当金属基体发生腐蚀时，网络结构的链发生移动，使其既具有防腐的性能又具有自修复的功能。Andreeva等[28]利用层层叠放的方法制备了聚乙烯亚胺(PEI)及聚磺化苯乙烯(PSS)复合涂膜，用层叠方式以纳米级厚度反复沉积带正电的PEI及带负电的PSS并在每两层PSS之间存储缓蚀剂8－羟基喹啉(其自修复机理示意图见图3)。扫描振动电极测试表明聚电解质/抑制剂防腐涂层具有良好的防腐性能，其防腐机理为多层聚电解质在腐蚀开始后释放缓蚀剂，在机械刮痕处形成保护膜。这种结构的智能防腐涂层不仅能够提高自修复效率，而且能够增强涂层与金属之间的粘合力。但是该方法制备的涂层具有较大的厚度，从而限制了该体系的应用范围。

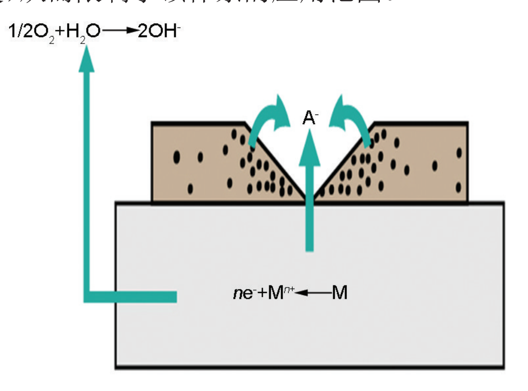


图2 聚苯胺掺杂防腐机理示意图

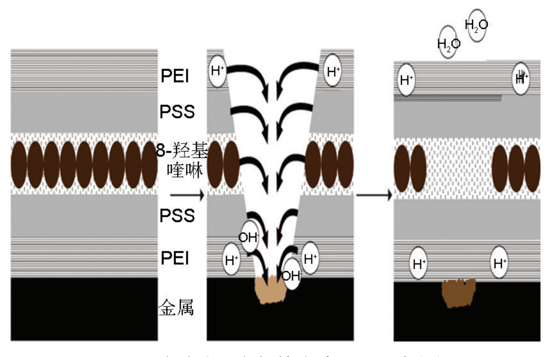
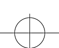


图3 聚电解质自修复机理示意图



Shchukin等[29]也利用此方法把带负电的SiO_2纳米粒子吸附带正电的聚乙烯亚胺 (PEI) 及带负电的聚磺化苯乙烯 (PSS)，形成纳米储存器，吸附抑制剂苯并三唑，并形成 (SiO_2/PEI/PSS/苯并三唑/PSS/苯并三唑) 纳米结构，再将此纳米结构与纳米ZrO_2及有机硅溶胶混合沉积在铝合金表面，实验研究表明该体系具有良好的自修复性能。

4 存在的问题

目前，智能涂层的研究主要集中在微胶囊技术，微胶囊技术的开发侧重于涂层的自修复方面，在自诊断方面的研究报道较少。微胶囊技术主要存在以下几个问题：(1) 活性物质的包覆量受微胶囊的负载容量限制；(2) 涂层中加入太多的微胶囊会影响涂层的完整性；(3) 微胶囊的体积大小会对涂层的厚度有一定影响，从而影响智能防腐涂层在某些方面的应用；(4) 微胶囊的修复次数以及对环境的反应敏感度也需要进一步研究；(5) 微胶囊包覆的活性物质大多有较大的毒性，开发环境友好的活性物质也是该领域研究的重要课题。

此外，国内外对智能防腐涂层的研究主要集中在单一的自修复方面或者单一的自诊断功能方面，对同时具有自修复，自诊断以及其他功能的智能防腐涂层鲜有报道。在对有机涂层改性的研究也主要集中在含氟有机聚合物和聚苯胺方面，对其它有机涂层改性的研究也少有报道。

5 结论

智能防腐涂层极具研究和开发应用前景，可以满足航海、航空及国防等领域对防腐蚀涂料可靠性和长寿命的要求。目前，智能防腐涂料的理论研究还有待深化，同时其产业化的相关报道比较少，急需进一步加强对智能防腐涂料的开发研究，使得智能防腐涂料展现出其强大的功能和应用前景。

参考文献

[1] 秦国治, 田志明. 防腐蚀技术及应用实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002

[2] Antonio F F, Roderick B P, Rigoberto C A. A conjugated polymer network approach to anticorrosion coating: Poly (vinylcarbazole) electrodeposition [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49(20): 9789

[3] Gan Y, Li Y, Lin H C. Experimental studies on the local corrosion of low alloy steels in 3.5%NaCl [J]. Corros. Sci., 2001, 43(3): 397

[4] http://www.c-bm.com/news/2013/11-20/B16543895.shtml

[5] Daniel J, Watts, Battista L. Smart coating system [P]. U.S. Pat., 7244500 B2, 2007

[6] Zhang J, Frankel G S. Investigation of the corrosion-sensing behavior of an acrylic-based coating [J]. Corrosion, 1999, 55(10): 957

[7] Shchukin D, Möhwald H. A coat of many functions [J]. Science, 2013, 341: 1458

[8] Augustyniak A, Ming W. Early detection of aluminum corrosion via “turn on” fluorescence in smart coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2011, 71(4): 406

[9] Augustyniak A, Tsavalas J, Ming W. Early detection of steel corrosion via “Turn On” fluorescence in smart coatings [J]. ACS Appl. Mater. Int., 2009, 1(11): 2618

[10] Kalendova A, Vesely D, Stejskal J. Organic coatings containing polyanline and inorganic pigment as corrosion inhibitors [J]. Prog. Org. Coat., 2008, 62(1): 105

[11] Arefinia R, Shojaei A, Shariatpanahi H, et al. Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system [J]. Prog. Org. Coat., 2012, 75: 502

[12] 王俊华, 蔡再生. 微胶囊技术染整加工 [J]. 染料与染色, 2006, 43(2): 44

[13] Wang H P, Rong M Z, Zhang M Z. Self-tealing polymers and polymer-based composites containing microcapsules [J]. Prog. Chem., 2010, 22(12): 2397

[14] White S R, Sottos N R, Geubelle P H. Autonomic healing of polymer composites [J]. Nature, 2001, 409: 794

[15] 鄢瑛, 罗永平, 张会平. 自修复微胶囊的制备与表征 [J]. 材料导报, 2011, 25(1)B: 30

[16] 朱孟花, 齐晶瑶, 李欣. 自修复微胶囊复合材料的制备及力学性能研究 [J]. 材料科学与工艺, 2011, 19(5): 63

[17] Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q, et al. Study of factors ralated to performance improvement of self-healing epoxy based on dual encapsulated healant [J]. Polymer, 2009, 50(24): 5771

[18] 童晓梅, 张敏, 张婷等. 自修复聚脲甲醛微胶囊的制备及成囊机理研究 [J]. 塑料科技, 2009, 37(1): 64

[19] Cho S H, White S R, Braun P V. Self-healing polymer coatings [J]. Adv. Mater., 2009, 21(6): 645

[20] Sun W, Wang L, W T T, et al. α-Mn_2O_3-catalyzed adsorption reaction of benzotriazole for “smart” corrosion protection of copper [J]. Corros. Sci., 2013, 82(5): 1

[21] 武婷婷, 王立达, 孙文等. 负载缓蚀剂的微米球容器对涂层防腐性能的影响 [J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(6): 57

[22] Chen J Y, Chen X B, Li J L, et al. Electrospray PLGA smart containers for active anticorrosion coating on magnesium alloy AMlite [J]. J. Mater. Chem., 2014, 16(2)A: 1

[23] Vimalanandan A, Lv L P, Tran T H, et al. Redox-responsive self-healing for corrosion protection [J]. Adv. Mater., 2013, 25(48): 1

[24] 吴宗汉, 朱方铭, 罗曼. 聚苯胺防腐涂料的制备与应用 [J]. 现代涂料与涂装, 2008, 11(12): 34

[25] 宋晔, 吕慧玲, 胡松伟等. 聚苯胺在高pH值溶液中的电化学活性 [J]. 化学学报, 2013, 71(7): 999

[26] Kendig M, Hon M, Warren L. “Smart” corrosion inhibiting coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2003, 8(1): 183

[27] 刘洋, 王立达, 武婷婷等. 聚苯胺/氧化锌复合膜的制备及其防腐性能 [J]. 电镀与涂饰, 2013, (32)4: 69

[28] Daria B, Andreeva V, Dmitri F, et al. Self-healing anticorrosion coatings based on ph-sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwich-like nanostructures [J]. Adv. Mater., 2008, 20(14): 1

[29] Shchukin D G, Zheludkevich M, Yasakau K, et al. Layer-by-layer assembled nanocontailners for self-healing corrosion protection [J]. Adv. Mater., 2006, 18(13): 1672

